

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PREPARATION OF POLYESTERS CONTAINING PHOSPHORUS**

Patent Number:

Publication date: 1976-10-08

Inventor(s): OKADA NAOTAKE; others: 02

Applicant(s): NISSAN CHEM IND LTD

Requested Patent: ☐ JP51114495

Application Number: JP19750039377 19750401

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G79/04

EC Classification:

Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**A process for removing solvent from polyester solutions obtained through polycondensation reaction of aromatic diols and organic phosphorus compounds, by ejecting said polymer solution from high to low pressure zone.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



昭和50年 4月 / 日

1. 発明の名称 <sup>称</sup>

ガン  
含りんポリエステルの製造方法

## 2 発 明 者

住 所 千葉県市原市五井南海岸 1 / 番地

ニツ サンセキ ユ カ ガク . . . ナイ  
日産石油化学株式会社内

氏 名 岡 田 尚 武 (ほか2名)

### 3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区仲田錦町3丁目7番地1

名 称 (398) 日産化学工業株式会社

代表者 木村有恒  
TEL (295) 2311

#### 4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 通

方式

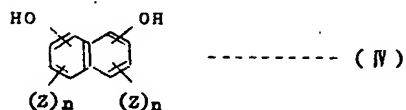
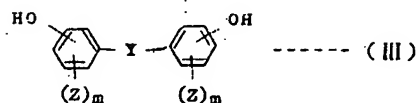
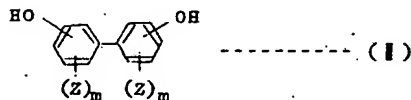
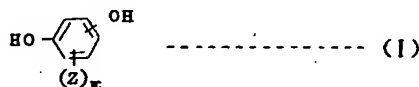
明細書の浄書(内容に変更なし)

4 発明の名称

含りんポリエステルの製造方法

## 2 特許請求の範囲

下記一般式 (I)、(i)、(II) および (IV)



⑪特開昭 51-114495

④3公開日 昭51.(1976)10.8

②特願昭 50-39377

②②出願日 昭50. (1975) 4. /

審査請求 未請求 (全10頁)

庫内整理番号

6911 45

6023 48

⑤②日本分類

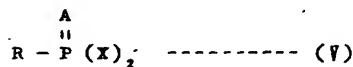
26(5)D9

254) A26

⑤ Int. Cl?

C089 79/04

(但し、式中Zは塩素原子、臭素原子又はアルキル基を、 $\alpha$ は0~4の整数を、 $\beta$ は0~3の整数を、Yはアルキリデン基、シクロアルキレン基、スルホン基、カルボニル基又は酸素原子を表わす。)で示される化合物からなる群より選ばれる1種若しくは3種以上の芳香族ジオールと下記一般式 (V)



(但し、式中 A は酸素原子又は硫黄原子を、X は塩素原子又は臭素原子を、R は水素原子がハロゲン原子、アルコキシ基及び又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基で置換されているか或いは置換されていないアラルキル基、アリールオキシ基若しくはシクロアルキル基又は非置換若しくはハロゲン置換の炭素数 1 ～ 2 の直鎖状の若しくは分枝を有するアルキル基を表わす。) で示される 1 種若しくは 2 種以上のりん化合物とを重縮合反応させて得られる含りんポリエステル

の溶液を該溶液が溶媒の沸騰蒸発后には固体状となる温度に保つた高圧帯域から該溶液が有する溶媒蒸気圧以下に保たれた低圧帯域へ排出することにより該溶液から溶媒の一部又は全部を除去することを特徴とする多孔性固体状含りんポリエステル製造方法

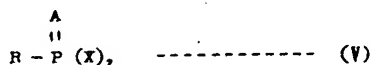
### 2 発明の詳細な説明

本発明は高分子量含りんポリエステルの製造方法に関するものである。

更に詳しくはアラルキルホスホン酸、アラルキルチオホスホン酸、アルキルホスホン酸、アルキルチオホスホン酸、シクロアルキルホスホン酸、シクロアルキルチオホスホン酸等のジハライド、りん酸モノアリールエステルジハライドチオリン酸モノアリールエステルジハライド等と芳香族ジオールから高分子量含りんポリエステルの製造する際に含りんポリエステルの溶液から固体含りんポリエステルの効率的に分離回収する方法を提供せんとするものである。

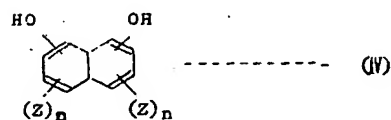
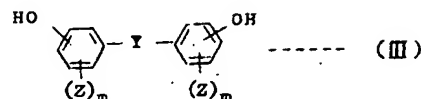
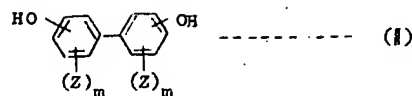
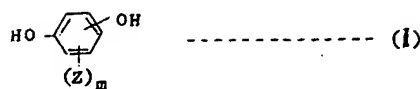
本発明に係る含りんポリエステルは、下記一般

式(Ⅰ)～(Ⅳ)の化合物からなる群より選ばれる1種若しくは2種以上の芳香族ジオールと下記一般式(V)



(但し、式中Aは酸素原子又は硫黄原子を、Xは塩素原子又は臭素原子を、Rは水素原子がハロゲン原子、アルコキシ基及び又は炭素数1～5のアルキル基で置換されているか或いは置換されていないアルキル基、アリールオキシ基若しくはシクロアルキル基又は非置換若しくはハロゲン置換の炭素数1～12の直鎖状の若しくは分枝を有するアルキル基を表わす。)で示される1種若しくは2種以上のりん化合物との重縮合反応により得られるものであり、それ自体高い難燃性と熱安定性を有する材料として有用であるが、このものは、更に各種高分子物質に含有せしめることにより、耐燃性を与えることもできるため、いわゆる難燃化剤としても特に有用性の高いものである。

式(Ⅰ)～(Ⅳ)



(但し、式中Zは塩素原子、臭素原子又はアルキル基を、mは0～4の整数を、nは0～3の整数を、Iはアルキリデン基、シクロアルキレン基、スルホン基、カルボニル基又は酸素原子を表わす。)で示される化合物からなる群より

従来、これら含りんポリエステルの製造する方法としては、下記のような方法が知られている。

- (1) ホスホン酸ジハライド又はりん酸モノアリールエステルジハライドと芳香族ジオールを反応器にとり、不活性ガス雰囲気下で加熱、攪拌し、脱ハロゲン化水素重縮合反応の進行に応じて次第に昇温、減圧とし、最終的には熔融状態で含りんポリエステルの取り出す方法。(いわゆる熔融重縮合法。)
- (2) ホスホン酸ジハライド又はりん酸モノアリールエステルジハライドと芳香族ジオールおよび適当な溶媒を反応器にとり、加熱攪拌することにより脱ハロゲン化水素重縮合反応させて、含りんポリエステル溶液を得る方法。(いわゆる溶液重縮合法。)
- (3) ホスホン酸ジハライド又はりん酸モノアリールエステルジハライドを水不溶性溶媒に溶解した溶液を、芳香族ジオールのアルカリ水溶液中に添加攪拌することにより、重縮合反応させた後水相を分離除去することにより、含

りんポリエステル溶液を得る方法。(いわゆる界面重合法。)

これらの方法においては、必要に応じて<sup>脱</sup>ハロゲン化水素触媒などを用いて重合反応を促進することも行われている。これらの方法のうち(1)の方法は溶媒を必要としないため、工程として単純であるが、反応を円滑に行うには、反応温度をりんポリエステルの融点以上にまで高める必要があり、また重合反応の進行に伴って、反応系の粘度が上昇し、最終的には数万センチポイズ或いはそれ以上の極めて高粘度となりその回収操作は容易ではない。さらにまた重合反応と共にハロゲン化水素が発生するので耐蝕の対策を要し反応器には特殊の耐蝕性材質を用いねばならない。一方かかる厳しい条件で長時間反応を続けると、副反応等により製品含りんポリエステルは着色したり、不溶物を生成し易いなど品質の低下も避けられない。これに対し(2)および(3)の方法は比較的温和な条件で反応を行なうことができ、またこのため内面に

グラスライニングを施した反応器を使用することのできるため、材質の腐蝕に関する難点は伴わず、着色のない高品質の製品を製造することができる。しかし、これらの方法では含りんポリエステルの溶液から分離することが必要であり、特に(2)の方法においては、一般には溶液を多量の非溶媒中に注入して含りんポリエステルの凝固定させ、これを分離乾燥することにより製品を得る工程がとられているが、それでもなお以下に記す難点が存するのである。

- (1) 凝固を円滑に行なわせるためには、比較的多量の、例えば含りんポリエステルに対し2倍以上もの溶媒を必要とすること。
- (2) 凝固定させるためには、非溶媒量は溶媒量に対し数倍以上も要すること。
- (3) 凝固のための所要時間が比較的長いこと。
- (4) 凝固した固体から溶媒を抽出するためには、非溶媒による多数回の洗浄を要すること。
- (5) 凝固した固体は一般に非常にかさ高であること。

(6) 凝固液から分離した固体は多量の非溶媒を含み、この乾燥に長時間を要すること。

(7) 多量の非溶媒と溶媒との混合液からそれぞれの成分を分離回収する工程を要すること。

などの理由から含りんポリエステルの分離、回収工程および溶媒の回収工程が複雑化し且つ大型の装置を要し非効率的製造方法となつてしまふのである。また、含りんポリエステルは化学的にやや不安定であつて加水分解<sup>解</sup>や加アルコール分解を受け易いが、前記せる分離回収工程は複雑で長時間を要するため、加水分解を受け易い他、特にアルコール類を非溶媒に用いる場合には、加アルコール分解による分子量低下を避け難く品質の低下を招き易い。

この他溶液から含りんポリエステルの分離回収するには、溶液を加熱して溶媒を蒸発する方法もあるが、この場合には、凝縮の進行と共に系の粘度が上昇し、伝熱、物質移動が極めて困難となり工業的には実施し難い。また、この方法においても、含りんポリエステルの高粘度液を

高温で長時間処理することによって原因して製品に着色や不溶物の生成を伴ない易く、品質管理を困難ならしめる欠点がある。

本発明者らは、先にアリアルホスホン酸ジハライド又はアリアルチオホスホン酸ジハライドと芳香族ジオールとの重合反応によつて得られるポリホスホネートの製造研究において回収工程のかかる従来法の難点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、加熱されたポリホスホネート溶液を加圧タンク中に保持し、該溶液をタンク底部より低圧帯域へ排出した際急激な溶媒の蒸発と共にポリホスホネートが多孔性の固体として回収される事を見出しアリアルホスホン酸ジハライド又はアリアルチオホスホン酸ジハライドと芳香族ジオールとの重合反応によつて得られるポリホスホネートの回収法に関する発明を完成して特許出願した。

(特願昭49-48018号)

その後、本発明者らは更に研究を進め前記一般式(II)~(IV)で示される芳香族ジオール又はそれ

らの混合物と前記一般式(V)で示されるノ種若しくは2種以上のりん化合物とを重縮合反応させて得られる含りんポリエステルについても、その溶液から多孔性固体状で回収することに成功し、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明はアリアルホスホン酸ジハライド又はアリールチオホスホン酸ジハライドと芳香族ジオールとを重縮合反応させて得られる含りんポリホスホネート以外の前記一般式(I)~(IV)で示される芳香族ジオール又はそれらの混合物と前記一般式(V)で示されるノ種若しくは2種以上のりん化合物との重縮合反応で得られる含りんポリエステルの溶液を該溶液が溶媒の沸騰蒸発後には固体状となる温度に保つた高压帯域から該溶液が有する溶媒蒸気圧以下に保たれた低压帯域へ排出することにより該溶液から溶媒の一部又は全部を除去することを特徴とする多孔性固体状含りんポリエステルの製造方法である。

従つて、本発明法による含りんポリエステルの

製品は、前記せる通常の溶液重縮合法、界面重縮合法その他いずれの方法によるものであつても含りんポリエステルの溶媒溶液から本発明の回収工程を経ることにより得られるものであり更に必要があれば、そのまままたは粉碎後、常圧または低下下で加熱乾燥することにより製造されるものである。

本発明の方法は前記せる従来法の欠点を有しないばかりか、次に述べる如き利点を有するものである。

- (a) 高濃度の含りんポリエステル溶液を用いる
- (b) 非溶媒を全く必要としない
- (c) 凝固は極めて短時間に能率よく行なわれる
- (d) 乾燥は極めて容易である

などの理由により、工程が非常に簡単であり、装置もコンパクトとなり工業上極めて有利な技術であると同時に、処理条件も温和であるので品質の低下を伴うこともなく、高品位の製品を得ることができる。以下に本発明の方法を更に詳しく説明する。

先ず、本発明において用いられる前記一般式(I)~(IV)で示される芳香族ジオールの具体例としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、テトラクロロヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキササン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)スルホン、2-ヒドロキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシメチル)スルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキ

シベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

また、前記一般式(V)で示されるホスホン酸ジハライドとしては例えば、メチルホスホン酸ジクロライド、メチルホスホン酸ジブロマイド、エチルホスホン酸ジクロライド、クロルメチルホスホン酸ジクロライド、シクロヘキシルホスホン酸ジクロリドリノ酸モノフェニルエステルジクロライド、りん酸モノ(P-ブロモフェニル)エステルジクロライド、りん酸モノビフェニルエステルジクロライド、ベンジルホスホン酸ジクロリド、メチルチオホスホン酸ジクロライド、メチルチオホスホン酸ジブロマイド、クロルメチルチオホスホン酸ジクロリド、エチルチオホスホン酸ジクロリド、シクロヘキシルチオホスホン酸ジクロリド、チオリノ酸モノフェニルエステルジクロライド、チオリノ酸モノ(P-ブロモフェニル)エステルジクロライド、チオリノ酸モノビフェニルエステルジクロライ

ド、ベンジルチオホスホン酸ジクロリド等が挙げられる。

前記一般式(I)~(IV)で示される芳香族ジオールと一般式(V)で示されるりん化合物とを重縮合反応させる方法は特に限定されるものではないが、前記理由により溶液重縮合法または界面重縮合法により、直接含りんポリエステル溶液を得るのが有利である。溶液重縮合法による場合では、一般にりん化合物と芳香族ジオールを適当な溶媒中で約50℃以上に加熱し、攪拌下脱ハロゲン化水素重縮合反応を行なうか、或いは反応を円滑に促進する目的で、通常塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、錫、鉄等の触媒の存在下に重縮合反応を行なうことができる。使用するりん化合物と芳香族ジオールとの量比は、通常モル比で100:290~110の範囲が好ましく、この範囲でモル比を変化させることによつて含りんポリエステルの分子量を調節することができる。界面重縮合法による場合では、芳香族ジオールをアルカリ

水溶液に溶解させ、これにりん化合物をそのまま、または水不溶性有機溶媒に溶解させた溶液を添加し、水相と有機相との界面附近で急速に脱ハロゲン化水素重縮合反応を行なわせるものであり、反応を円滑に進行させるためには通常溶媒を用いることが好ましく、この場合には含りんポリエステルは溶液として水相から分離される。反応を効率よく行なうため、一般に激しい攪拌下に、例えば第4級アンモニウム塩等の触媒を共存させて低温で行なわれる。

これらの方法において用いられる溶媒は、反応系成分に対し不活性であつて、且つ反応温度において安定であり、含りんポリエステルの溶解するものであればよい。

前述の方法の他、溶媒を使用しない熔融重縮合法または界面重縮合法で反応させて得られる固体の状態の含りんポリエステルの、精製または後処理等の目的で溶媒に溶解させた溶液も本発明の方法に適用することができることは勿論である。

本発明方法に用いられる含りんポリエステル溶液は濃度が高い程蒸発すべき溶媒量が少なくてすむので、できる限り高濃度であることが望ましく、通常含りんポリエステル100部に対し500部以下、好ましくは300部以下の溶媒が用いられる。

本発明方法に使用する溶媒としては、含りんポリエステルに対し不活性であり且つ、使用温度で安定であつて、含りんポリエステルの溶解するものであればよいが、沸点の高いものは溶液の加熱温度を高くする必要があり、また多孔性固体の乾燥も容易でないため、一般に200℃以下特に含りんポリエステルの融点より低い沸点を有する溶媒が好ましい。その具体例としては、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,2-ジクロロブタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、ニトロヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどが

挙げられる。本発明方法は含りんポリエステル溶液を高圧帯域から低圧帯域へ排出することにより多孔性固体状の含りんポリエステルの回収するものであるが、本方法においては、高圧帯域の圧力は含りんポリエステル溶液を沸騰蒸発させて固化させる低圧帯域の圧力より高ければ任意でよいが、実際には、低圧帯域においてできる限り多くの溶媒を沸騰蒸発させるためには高圧帯域の温度を高める必要があり、これに伴つて溶媒の蒸気圧が高まるので、通常、常圧以上の圧力となる。これに対し、低圧帯域の圧力は、原則的に高圧帯域の圧力より低ければよいが、高圧帯域の溶液の温度、濃度に対応する該溶液の溶媒蒸気圧以下の圧力であつて、排出された溶液から沸騰状態で急速に溶媒が蒸発する圧力が好ましい。高圧帯域の溶液の温度は、含りんポリエステルの融点以下の温度かまたは融点以上の温度であつてもよいが該溶液を低圧帯域に排出して一部または全部の溶媒を沸騰蒸発させたとき、蒸発熱で冷却され温度<sup>低</sup>域下によつ

て含りんポリエステルが直ちに固化するような温度に設定する必要がある。含りんポリエステルの固化させるに必要な量の溶媒を蒸発させる為に、即ち対応する溶媒潜熱を予め溶液に与えておく為には、高压帯域の溶液はある一定温度以上に保つ必要があるが、その限界温度は含りんポリエステルの種類、分子量、溶媒種類、溶液温度、低压域の圧力等によつて異なるので、これら諸条件に応じて設定しなければならない。例えば含りんポリエステルの軟化点が高い、溶媒の親和性が低い、溶媒の沸点が低い、溶液温度が高い、低压帯域圧力が低い等の場合には、含りんポリエステルの固化を有利に行なう為には溶液温度はできる限り高くするのが好ましく、一般に用いる溶媒の常圧沸点以上の温度が選ばれるが、一方温度が高過ぎると含りんポリエステル及び溶媒の分解等を伴うので通常350℃以下の温度が好ましい。低压帯域において溶媒の蒸

発が望ましい。同様の理由により、低压帯域は高温に保たれることが望ましいが、多孔性固体状の含りんポリエステルとしてとり出すためには、固化した含りんポリエステルが軟化する温度以上にしてはならない。

本発明方法で得られる多孔性固体状含りんポリエステルは、操作条件により塊状、線状または薄膜状等の形状で回収されるが、このものは多孔性である上に剛く弾性に乏しいので極めて容易に切断、粉碎等を行なうこともできるので、得られた塊状、線状または薄膜状の含りんポリエステルは、引続き切断、粉碎して粒体または粉体として取り扱うことができる。

本発明の方法で得られる多孔性固体の含りんポリエステルは一般になお少量の溶媒が含まれているので、このままでも製品としての使用は不可能ではないが、更に乾燥して溶媒含量を下げるのが好ましい。この多孔性固体または前記粒体もしくは粉体は、乾燥を極めて容易に達成することができるが、例えば常圧または減圧下で加熱

乾燥量が充分でない場合には、多孔性固体状含りんポリエステルが得られず、粘稠な液状にとどまり、以後の処理はるしく困難を伴う。

含りんポリエステル溶液を高压帯域から低压帯域へ排出する方法としては、特に制限を要しないが、例えば、細口を通じて、低压帯域へ塊状、線状または薄膜状で排出することにより好ましく実施される。低压帯域へ排出された溶液は、直ちに沸騰して急激に溶媒が蒸発し、溶液は含有溶媒量の減少と温度の低下により高粘性液となり、更に溶媒が蒸発するにつれて、やがて発泡状態を経て多孔状で固化するに至り、ここに多孔性固体状の含りんポリエステルが回収される。これら一連の過程は溶媒のフラッシュ状態で行なわれるので極めて短時間内に終了する。

低压帯域では、一旦蒸発した溶媒蒸気が固化した含りんポリエステル上に再凝縮するのをさける目的で溶媒蒸気を吸引排気するか、不活性ガスを流して溶媒蒸気の分圧を低く保つことが望

する通常の乾燥方法により、溶媒含量0.5重量%以下の実質上溶媒を含まない状態にまで乾燥し得る。

本発明の回収工程は含りんポリエステル溶液の加熱及び脱圧という単純な工程からなるものであり、しかもこの工程は、連続化が容易であり装置効率も高く、大規模の工業生産にも適するものである。含りんポリエステルの収率は高く溶媒の回収は極めて容易である上に、製品含りんポリエステルの品質が良好である点からも、経済的なプロセスとして工業上の有用性は極めて高いものである。

#### 実施例1

##### (1)含りんポリエステル溶液の製造

1.8のガラス製反応フラスコ中へベンジルホスホン酸ジクロリド2.0g、ビス(ターヒドロキシフェニル)スルホン2.5g、1,2-ジクロロエタン3.5g及び無水塩化マグネシウム0.3gを仕込み、加熱して溶媒の還流下攪拌して反応を続けた。



次いでこの溶液を1gのステンレス製オートクレープ内に移し加熱して溶媒を蒸発濃縮し、含りんポリエステル100部に対し、12-ジクロロエタン50部を含む溶液を得た。

#### (4) 含りんポリエステルの分離、回収

含りんポリエステルの分離、回収装置は(1)に記載のオートクレープの底部にニードルバルブを附設し、その下部に径100mm、高さ500mmの円筒型フラッシュ塔を設置してなるものである。フラッシュ塔は上部および下部が細径で開口端となっており、更に下部には窒素ガス導入口と上部には窒素ガス排出口が備えられ、塔全体が外部加熱できるようになっている。前記ニードルバルブ排出口はフラッシュ塔上端に挿入された状態で、ガスもれを防ぐ構造で固定、連結されている。

フラッシュ塔下部の窒素導入口からは約10.0℃に加熱された常圧の窒素ガスを50g<sup>NTP</sup>/min(標準状態に換算で毎分の流速を表わす。)の速度で連続的に導入し、上部排出口から排

気する。フラッシュ塔は外部より加熱し内温を約100℃になるよう調節する。フラッシュ塔内は大気圧よりわずかに高い程度の圧力である。

(1)に記載のオートクレープ内のポリホスホネート溶液は、攪拌下に加熱して186~190℃に昇温した。内圧は約1.25kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ)を示した。この状態でオートクレープ底部のニードルバルブを開口し、含りんポリエステル溶液を連続的に排出しフラッシュ塔に供給した。供給速度は含りんポリエステルとして約40g/minである。含りんポリエステル溶液はバルブ出口で急激に溶媒を蒸発、放出し、発泡固化した白色の多孔性線状体がフラッシュ塔下部より連続的に回収された。多孔性線状体の太さはその引取り速度により変動し約5~約20mmの直径のものが得られた。フラッシュ塔内で蒸発した溶媒は窒素ガスと一緒にフラッシュ塔上部のガス排出口より排出される。回収された含りんポリエステル線

状物は12-ジクロロエタンを55重量%含み、見掛けの比重は0.43であり、常温で比較的にもろく、容易に切断、粉碎することができた。この粉末を温度140℃、圧力1.2mmHgで3時間減圧乾燥することにより、溶媒含量0.0/重量%以下の純白色の含りんポリエステルを粉末状で37.4g回収することができた。これは収率95%に相当する。ここに得られた含りんポリエステル製品の極限粘度(η)は0.410であつた。その測定は、フェノール対1,1,2,2-テトラクロロエタンの3対2重量比混合溶媒を使用して30℃で行なつた。単位はdl/gである。

#### 実施例2

##### (1) 含りんポリエステル溶液の製造

3gガラス製反応フラスコ中でビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン12.5gを0.1Nの苛性ソーダ水溶液102.0mlに溶解させた。この溶液を冷却し、-6~-1℃に保ちこれに別途ベンジルホスホン酸ジクロライド

105gをジクロロメタン1000gに溶解した溶液を激しく攪拌しながら約20分間で滴下した。次いで約-5℃で更に40分間攪拌した後、有機層を水層から分離し、これを蒸留水で水洗した。有機層を塩化カルシウムで脱水し加熱し溶媒を蒸発、濃縮した後1gオートクレープ中に移し入れ更に濃縮して含りんポリエステル100部に対してジクロロメタン50部を含む溶液を得た。

##### (2) 含りんポリエステルの分離、回収

(1)で得た溶液を125℃に加熱した。内圧は約1.25kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ)を示した。フラッシュ塔へは約70℃の加熱窒素ガスを20g<sup>NTP</sup>/minで流し、実施例1と同様にして供給速度120g/minでフラッシュさせた。フラッシュ塔下部から径約5~20mm程度のポップコーン状固体が連続的に得られた。このものはかさ比重が0.17でジクロロメタン33重量%含んでいた。これをさらに粉碎し120℃、1.2mmHgで3時間減圧乾燥した。溶媒含量0.1/重量%

以下、(7) が 0.95 の白色含りんポリエステル末を 1.83g 得た。これは収率 93% に相当する。

#### 実施例 3

##### (1) 含りんポリエステル溶液の製造

エチルホスホン酸ジクロリド、クロルメチルホスホン酸ジクロリドおよびりん酸モノフェニルエステルジクロライドを各 1.0 モル用いそれぞれを別個に 1.8 のガラス製反応フラスコ中に投入し、これにビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 2.50g (1.0 モル)、1,2-ジクロロエタン 3.50g および無水塩化マグネシウム 0.9g をそれぞれに仕込み、攪拌加熱して温度下 48 時間反応させた。(実験 1~3) 各実験で得られた含りんポリエステル溶液は、それぞれ別個に 1.8 のステンレス製オートクレーブに移し入れ、加熱濃縮して含りんポリエステル 100 部に対して 1,2-ジクロロエタン 70 部を含む溶液を得た。

#### 実施例 4

##### (1) 含りんポリエステル溶液の製造

2.8 のガラス製反応フラスコにメチルホスホン酸ジクロライド 6.65g、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-5-ジプロモフェニル)プロパン 2.720g、1,2-ジクロロエタン 1.500g をとり乾燥窒素雰囲気中で冷却して 0℃ に保ち、攪拌しながらトリエチルアン 1.22g を約 1 hr を要して滴下した。0℃ で更に 1.5 hr、25℃ で 1 hr 反応させた後、水洗してアミンおよびその塩酸塩を除去した。

溶液を無水塩化カルシウムで脱水した後オートクレーブ中で溶媒を留去して濃縮し、含りんポリエステル 100 部に対し 1,2-ジクロロエタン 50 部の溶液を得た。

##### (2) 含りんポリエステルの分離、回収

(1) で得た溶液を約 180℃ に加熱した。フラッシュ塔には、120℃ の窒素ガスを 20g NTP/min で流し、実施例 1 と同様に含りん

##### (2) 含りんポリエステルの分離、回収

(1) で得た実験 1~3 の各溶液は約 195℃ に加熱した。内圧は約 1.7 kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ) を示した。フラッシュ塔には 80℃ の窒素ガスを 50g NTP/min で流し、実施例 1 と同様にして供給速度は含りんポリエステルとして 40g/min でフラッシュさせた。直径約 20mm の多孔性線状固体が得られた。これを切断粉碎し、80℃、1mmHg、10 時間減圧乾燥した。このものは 0.01 重量% 以下の溶媒を含み純白色であつた。

実験 1~3 のフラッシュ後の溶媒含量と (7) 測定結果を一括第 1 表に示す。

第 1 表 製品の極限粘度 (7)

実験 1	有機化合物種類	フラッシュ後の溶媒含量 (%)	(7) ( $\frac{d\eta}{dC}$ )
1	エチルホスホン酸ジクロライド	3.8	0.221
2	クロルメチルホスホン酸ジクロライド	4.4	0.262
3	りん酸モノフェニルエステルジクロライド	6.5	0.250

ポリエステルとして 30g/min で溶液をフラッシュした。溶媒含量で 0.6 重量% の直径約 20mm の多孔性線状固体を得た。これを切断、粉碎後 120℃、12mmHg、3 hr 減圧乾燥し溶媒含量 0.01 重量% 以下 (7) = 0.112 の含りんポリエステルを得た。

#### 実施例 5

##### (1) 含りんポリエステル溶液の製造

1.8 のガラス製反応フラスコ中へシクロヘキシルホスホン酸ジクロリド 2.01g、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.86g、1,1,2,2-テトラクロロエタン (以下 TCE と略す) 3.20g および無水塩化カルシウム 0.9g を仕込み攪拌加熱して温度下 48 時間反応させた。得られた含りんポリエステル溶液は 1.8 のオートクレーブに移し入れ、加熱濃縮して含りんポリエステル 100 部に対して TCE 50 部を含む溶液を得た。

##### (2) 含りんポリエステルの分離、回収

(1) で得た溶液を約 225℃ に加熱した。内圧

は約  $3.5 \text{ kg/cm}^2$  (ゲージ) を示した。フラッシュ塔へは  $160^\circ\text{C}$  の窒素ガスを  $30 \text{ g/min}$  の速度で流し、含りんポリエステル溶液を実施例 1 と同様にして  $20 \text{ g/min}$  の速度で供給した。直径約  $20 \text{ mm}$  の多孔性線状物が得られた。このものは TCB を  $26$  重量% 含有していた。線状物を切断粉砕し、 $140^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ mmHg}$  で  $10 \text{ hr}$  減圧乾燥を行なつたところ溶媒含量  $0.1$  重量% 以下 (v) -  $0.26 \text{ g}$  の含りんポリエステル粉末が得られた。

## 実施例 6

## (4) 含りんポリエステル溶液の製造

$2 \text{ g}$  のガラス製反応フラスコにベンジルチオホスホン酸ジクロライド  $11.25 \text{ g}$ 、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン  $12.52 \text{ g}$ 、1,2-ジクロロエタン  $1500 \text{ g}$  をとり実施例 4 と同様  $0^\circ\text{C}$  に保ち乾燥した窒素ガス気流中で攪拌しながらトリエチルアミン  $1.32 \text{ g}$  を約 1 時間要して滴下した。以下の処理は全て実施例 4 と同様にして含りんポリ

エステル  $100$  部に対して 1,2-ジクロロエタン  $50$  部の溶液を得た。

## (4) 含りんポリエステルの分離、回収

(4) で得た溶液を約  $180^\circ\text{C}$  に加熱した。オートクレーブの内圧は  $8.3 \text{ kg/cm}^2$  (ゲージ) を示した。フラッシュ塔には  $120^\circ\text{C}$  の窒素ガスを  $40 \text{ g/min}$  で流し、実施例 1 と同様にしてポリホスホネートとして  $50 \text{ g/min}$  で溶液をフラッシュした。溶媒含量  $6.2$  重量% の直径約  $20 \text{ mm}$  の多孔性線状固体を得た。これを切断、粉砕後  $120^\circ\text{C}$ 、 $1.2 \text{ mmHg}$ 、 $3 \text{ hr}$  減圧乾燥し、溶媒含量  $0.1$  重量% 以下、(v) -  $0.24$  の含りんポリエステルを得た。

特許出願人 日産化学工業株式会社

## (2) 特許願 副本

/ 通

手続補正書 (方式)

昭和 50 年 9 月

## 5. 前記以外の発明者

住 所 千葉県市原市五井南海岸 1 番地  
ニサンセユカガ ナイ  
日産石油化学株式会社内  
氏 名 ヤナギ モト アキラ  
柳 本 光  
住 所 同 上  
氏 名 コク トウ ノリ アキ  
向 当 宣 昭

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和 50 年特許願第 39377 号

## 2. 発明の名称

含りんポリエステルの製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1

名 称 (398) 日産化学工業株式会社

代表者 木 村 有 恒

## 4. 補正命令の日付

昭和 50 年 8 月 9 日 (発送日 昭和 50 年 8 月 26 日)

## 5. 補正の対象

明細書全文



6 補正の内容

明細 の 浄 (内容に変更なし)

別紙のとおり